

"Dispersion photosensible à viscosité ajustable
pour le dépôt de métal sur un substrat isolant et son utilisation"

La présente invention est relative à une dispersion photosensible à viscosité ajustable pour le dépôt de métal sur un substrat isolant et à son utilisation.

Le brevet EP 0 687 311 de la déposante concerne une résine polymérique à viscosité et pH ajustables pour le dépôt de palladium catalytique sur un substrat, comprenant, en combinaison, un sel de palladium, un complexant du type acide carboxylique ou chlorure, un polymère contenant des groupes hydroxyle et/ou carboxyle soluble dans l'eau, un composé basique et un solvant choisi parmi l'eau, le méthanol et l'éthanol, la valeur de pH étant comprise entre 1 et 10, ainsi qu'à ses applications pour le dépôt de palladium catalytique sur la surface de substrat et pour la métallisation de ces surfaces. Bien que ce type de résine polymérique au palladium se soit révélée avantageuse dans un grand nombre d'applications de métallisation de substrats polymériques et autres, notamment en raison de sa stabilité dans le temps et de l'ajustabilité de ses viscosité et pH, elle présente cependant un certain nombre d'inconvénients, parmi lesquels, l'utilisation obligatoire de palladium qui est un métal noble à la fois coûteux et extrêmement fluctuable sur le marché et le passage obligatoire par un bain autocatalytique (electroless) pour la métallisation du substrat non conducteur et également en raison du fait que la photosensibilité de la résine est réduite à une gamme de longueurs d'onde étroite comprises entre 190 et 300 nm, limitant ainsi fortement le type d'applications envisageables et la source de rayonnement utilisable à cet égard.

- 2 -

Un des buts essentiels de la présente invention consiste, par conséquent, à remédier aux inconvénients précités et à présenter une dispersion photosensible à viscosité ajustable ne nécessitant plus obligatoirement l'utilisation d'un métal noble tel que le palladium et 5 faisant appel également à d'autres métaux plus communs et moins coûteux et dont la photosensibilité est élargie à une gamme de longueurs d'onde entre 190 et 450 nm et demandant une énergie d'irradiation beaucoup plus faible que les résines polymériques connues jusqu'ici, inférieure à 100 mJ/cm² et ne nécessitant pas le passage obligatoire par 10 un bain autocatalytique pour la métallisation du substrat, permettant dès lors une métallisation électrolytique directe.

A cet effet, suivant l'invention, la dispersion photosensible comprend, en combinaison, un pigment conférant des propriétés d'oxydoréduction sous irradiation lumineuse, un sel métallique, un 15 complexant pour le sel métallique, une formulation polymérique filmogène liquide, un composé basique, un solvant organique et de l'eau.

Suivant une forme de réalisation avantageuse de l'invention, le pigment est du dioxyde de titane et est sous la forme d'une fine poudre.

20 Suivant une autre forme de réalisation avantageuse, le sel métallique est un sel de métal de transition et notamment choisi dans le groupe comprenant le cuivre, l'or, le platine, le palladium, le nickel, le cobalt, l'argent, le fer, le zinc, le cadmium, le ruthénium et le rhodium, et est préférentiellement le chlorure de cuivre (II), le sulfate de cuivre (II), le 25 chlorure de palladium (II), le chlorure de nickel (II) ou un mélange d'au moins deux de ces sels.

Suivant encore une autre forme de réalisation avantageuse de l'invention, la formulation polymérique filmogène liquide est sous la forme d'une solution ou émulsion, et notamment d'une solution du type 30 alkyle, acrylique, polyester ou époxy, d'une émulsion acrylique ou d'un mélange de celles-ci.

La présente invention concerne également un procédé de dépôt de métal sur la surface d'un substrat isolant, à l'aide de la dispersion photosensible, qui consiste à appliquer ladite dispersion sous la forme d'un film sur le substrat d'une manière sélective ou non, à 5 sécher le film appliqué sur ledit substrat et à irradier à l'aide d'un rayonnement ultraviolet et/ou laser d'une gamme de longueurs d'onde comprises entre 190 et 450 nm et d'une énergie comprise entre 25 mJ/cm² et 100 mJ/cm² jusqu'à l'obtention d'une couche de métal sélective ou non sur le substrat.

10 D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description ci-après, à titre d'exemple non limitatif, de dispersions photosensibles suivant l'invention et de leurs applications pour le dépôt de métal sur la surface de substrat isolant ainsi que pour la métallisation de ces surfaces.

15 Comme on l'a déjà précisé précédemment, le but des dispersions photosensibles à viscosité variable de l'invention est de remplacer les solutions et résines polymériques au palladium connues jusqu'à présent, dont les inconvénients principaux ont été précisés, et de développer des dispersions photosensibles à viscosité ajustable et d'une 20 applicabilité beaucoup plus étendue que les résines connues, comprenant, en combinaison, un pigment conférant des propriétés d'oxydoréduction sous irradiation lumineuse, un sel métallique, un complexant pour le sel métallique, une formulation polymérique filmogène liquide, un composé basique, un solvant organique et de l'eau.

25 On entend par l'expression "pigment conférant des propriétés d'oxydoréduction sous irradiation lumineuse" tout pigment capable de former en surface un système oxydoréducteur sous irradiation lumineuse. En fait, une particule de pigment est un semi-conducteur et lorsque celle-ci est soumise à un rayonnement choisi, 30 l'énergie de ces rayonnements va permettre la formation d'une particule pigmentaire oxydoréductrice. C'est ainsi que la particule formée de la

sorte va pouvoir effectuer simultanément les deux réactions suivantes, à savoir la réduction d'une espèce cationique adsorbée en surface et l'oxydation d'une espèce ionique adsorbée en surface. Ces pigments sont utilisés sous la forme de poudres finement divisées, généralement 5 d'une taille de particule allant de 10 nanomètres à 10 micromètres, avantageusement d'une taille de particule de 15 nanomètres à 1 micromètre. Le dioxyde de titane est le pigment convenant le mieux à cet effet.

Le métal du sel métallique est avantageusement un métal de transition, et est plus particulièrement, le cuivre, l'or, le platine, le palladium, le nickel, le cobalt, l'argent, le fer, le zinc, le cadmium, le ruthénium ou le rhodium ou un mélange d'au moins deux de ceux-ci. Des sels métalliques particulièrement avantageux sont le chlorure de cuivre (II), le sulfate de cuivre (II), le chlorure de palladium (II), le chlorure de nickel (II) et les mélanges d'au moins deux de ces sels. 10 15

Suivant l'invention, on entend par l'expression "formulation polymérique filmogène liquide" que le polymère est sous la forme d'une solution ou émulsion ou de toute composition analogue et sert en fait d'agent de réglage de la viscosité de la dispersion photosensible de 20 manière à obtenir ainsi un film continu et homogène à la surface du substrat à l'aide de différents moyens d'enduction tels que pulvérisation, trempage, application au rouleau, sérigraphie, tempographie ou analogue. De plus, ce polymère participe également à la réaction d'oxydoréduction. En fait, le pigment rendu semi-conducteur sous 25 l'irradiation lumineuse réduit les cations métalliques du sel métallique mais, pour que cette réaction soit efficace, le pigment doit également oxyder un autre composé, rôle qui est tenu dans le cas présent par un film solide duquel tous les solvants ont été évaporés lors du séchage après enduction. Dès lors, le pigment d'une part réduit les cations 30 métalliques mais d'autre part oxyde le substrat, pour les particules de pigment qui sont en contact avec celui-ci, assurant ainsi une bonne

- 5 -

adhérence, ainsi que la matrice polymérique filmogène pour les particules qui ne sont pas en contact avec le substrat, assurant ainsi une bonne efficacité de la réaction en film "solide". Des exemples de formulations sont les solutions polymériques filmogènes du type alkyle, acrylique, polyester et époxy, et les émulsions acryliques telles que celles habituellement utilisées dans la préparation d'alcalins, de détergents, de peintures et d'encre, et les mélanges de ces solutions et/ou émulsions.

Le complexant pour sel métallique est avantageusement du type acide carboxylique, chlorure ou sulfate. Ce complexant, en se coordinant au sel métallique, a pour but de solubiliser celui-ci. Des exemples de complexants du type acide carboxylique sont l'acide tartrique, l'acide citrique, leurs dérivés et les mélanges d'au moins deux de ces composés.

Le composé basique utilisé dans le cadre de la dispersion photosensible sert à neutraliser tous les acides présents dans celle-ci et à régler le pH au-delà de 7. L'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium, l'ammoniaque et leurs mélanges sont des exemples de bases utilisables. On pourrait également envisager l'utilisation d'un sel basique tel que le carbonate de sodium, le carbonate de potassium, le carbonate de calcium et leurs mélanges. Des mélanges d'une base et d'un sel basique sont également envisageables.

Le solvant organique et l'eau ont un rôle important à jouer dans le cadre de la dispersion photosensible de l'invention. Le solvant organique sera choisi parmi les éthers, esters, cétones, alcools, seuls ou en mélange. Le rôle des solvants organiques est multiple. Ils assurent notamment une bonne adhérence du film sur le substrat isolant et ainsi un bon accrochage du pigment sur le substrat, une bonne formation des films, un séchage rapide ou encore une bonne dispersion des différents composants dans la peinture catalytique. Les solvants sont avantageusement utilisés en mélange de manière à doser la propriété

- 6 -

relative à chacun vis-à-vis de leur rôle respectif dans le produit, pour la formation du film ou sur le substrat. Des exemples de solvants utilisés isolément ou en mélange sont le dioxane, la cyclohexanone, l'acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle, les mélanges d'isomères d'éther 5 méthylique de dipropylène glycol, les mélanges d'isomères d'éther méthylique de dipropylène glycol, et les mélanges d'au moins deux de ceux-ci. L'eau est avantageusement de l'eau désionisée. La présence de l'eau en quantité plutôt faible est également importante. En effet, celle-ci rend la dispersion photosensible moins corrosive que la plupart des 10 formulations de la technique antérieure et permet une facilité d'application en toutes circonstances par sa formulation proche d'une peinture. La présence de solvant(s) organique(s) permet également d'éviter les prétraitements chimiques et/ou mécaniques de la surface du substrat et un meilleur contrôle sur la température d'évaporation que 15 dans le cas des solutions aqueuses contenant une proportion beaucoup plus importante d'eau.

Comme ajouts compatibles avec la dispersion photosensible de l'invention, on ajoutera avantageusement ainsi qu'on l'a déjà précisé précédemment, un ou des mélanges d'agents mouillant et/ou 20 dispersant. L'agent mouillant est un agent modificateur de la tension de surface et a pour but de réduire celle-ci en formant une couche adsorbée ayant une tension de surface intermédiaire entre les phases liquide/liquide ou liquide/solide. Des agents mouillants intéressants sont les silanes, les esters de polymères fluoroaliphatiques ou encore les 25 produits à haut pourcentage en 2-butoxyéthanol. Des produits du commerce typiques sont le Dapro U99 fabriqué par la société Daniel Product et le Schwego-wett (marques déposées). L'agent dispersant est avantageusement un dispersant pour pigment compatible avec les polymères acryliques, polyesters et époxydes. Il améliore la dispersion 30 des particules solides de pigment pouvant être présentes dans la peinture catalytique. Des exemples d'agents dispersants sont le

Disperse-AYD W-33 (mélange d'agents tensioactifs non ionique et anionique en solution dans de l'eau) et le Deuteron ND 953 (solution aqueuse de polyaldéhydocarbonate de sodium) (marques déposées), respectivement fabriqués par les sociétés Elementis et Deuteron.

5 En ce qui concerne les concentrations des différents composants de la dispersion photosensible ou peinture catalytique de l'invention, celles-ci dépendront bien entendu de la nature de ces composants et du solvant utilisé. Toutefois, on utilisera d'une manière générale, suivant l'invention, le pigment et plus particulièrement le
10 dioxyde de titane en une concentration, en pourcentage en poids, de 1 à 50 % et de préférence de 5 à 25 %, le sel métallique en une concentration, en pourcentage en poids, de 0,01 à 5 % et de préférence de 0,05 à 1 %, le complexant en une concentration, en pourcentage en poids, de 0,01 à 10 % et de préférence de 0,1 à 1 %, la solution et/ou
15 émulsion polymérique filmogène en une concentration, en pourcentage en poids, de 1 à 50 % et de préférence de 5 à 25 %, la base en une concentration, en pourcentage en poids, de 0,01 à 5 % et de préférence de 0,1 à 1 %, le solvant organique en une concentration, en pourcentage en poids, de 0,1 à 55 % et de préférence de 1 à 40 % et l'eau en une
20 concentration, en pourcentage en poids, de 1 à 15 %. La concentration en agent mouillant, en pourcentage en poids, est de 0,1 à 5 % et de préférence de 0,25 à 1,0 %, et la concentration en agent dispersant, en pourcentage en poids, est de 0,1 à 15 % et de préférence de 0,2 à 2 %.

La préparation des dispersions photosensibles de
25 l'invention se fait suivant un simple processus de mélange de la totalité des différents constituants qu'elle contient. L'ordre d'addition de chacun de ces constituants est sans importance et n'a pas de conséquence sur les propriétés intrinsèques de la dispersion. En fait, on mélange tous les composants constituant la dispersion photosensible, à savoir le pigment, 30 le sel métallique, le complexant, la formulation polymérique filmogène liquide, le composé basique, le solvant organique et l'eau ainsi que les

éventuels ajouts et on applique ladite dispersion sous la forme d'un film sur le substrat d'une manière sélective ou non en fonction de l'application envisagée. Ensuite, on sèche le film appliqué sur le substrat et on irradie à l'aide d'un rayonnement ultraviolet et/ou laser d'une 5 gamme de longueurs d'onde comprises entre 190 et 450 nm et d'une énergie comprise entre 25 mJ/cm² et 100 mJ/cm² jusqu'à l'obtention d'une couche de métal sélective ou non sur le substrat.

On donne ci-après des exemples de dispersions photosensibles de l'invention ainsi que leurs techniques de mise en oeuvre.

10

Exemple 1

Peinture catalytique au palladium pour la métallisation sélective ou non d'un substrat polymérique.

Composition de la dispersion	Concentration en % en poids
Dioxyde de titane en poudre finement divisée	5 à 25
Dioxanne	10 à 30
Acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle	25 à 40
Mélange d'isomères d'éther méthylique de dipropylène glycol	1 à 15
Disperse-AYD® W33 ¹⁾	0,2 à 2
Joncryl® 537 ²⁾	5 à 25
Mélange d'isomères d'éther méthylique de tripropylène glycol	1 à 5
Dapro® U99 ³⁾	0,25 à 1
Chlorure de palladium (II) (sel métallique)	0,05 à 1
Acide tartrique (complexant)	0,1 à 1
Ammoniaque (base)	0,1 à 1
Eau désionisée	1 à 15

1) Agent dispersant fabriqué par la société Elementis : mélange 15 d'agents tensioactifs non ionique et anionique dans de l'eau.

2) Emulsion polymérique acrylique filmogène, fabriquée par la société Johnson Polymer, marque déposée.

- 9 -

3) Agent mouillant fabriqué par la société Daniel Product : modificateur de tension interfaciale sans silicone.

La peinture ou dispersion catalytique est appliquée sur un substrat polymérique, sans aucun prétraitement préalable de ce dernier,

5 par trempage, pulvérisation, application au rouleau ou tampographie et est ensuite séchée à l'air pendant quelques secondes. Le film ainsi obtenu est irradié à l'aide de lampes UV communément utilisées et/ou de laser et ayant un spectre compris entre 250 et 450 nm, le temps nécessaire pour que le film reçoive une énergie minimale de 25 mJ/cm².

10 Si une métallisation sélective est désirée, cette irradiation se fera au travers d'un masque. Il en résulte le dépôt d'une couche de palladium catalytique sélective ou non. Dans le cas d'une métallisation sélective, les parties non irradiées sont solubilisées dans de l'eau. Une surcharge métallique par galvanoplastie est alors rendue possible, le substrat étant

15 rendu conducteur.

Exemple 2

Peinture catalytique au cuivre pour la métallisation sélective ou non d'un substrat polymérique.

Composition de la dispersion	Concentration en % en poids
Dioxyde de titane en poudre finement divisée	5 à 25
Dioxanne	10 à 30
Acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle	25 à 40
Mélange d'isomères d'éther méthylique de dipropylène glycol	1 à 15
Disperse-AYD® W33 ¹⁾	0,2 à 2
Joncrys® 537 ²⁾	5 à 25
Mélange d'isomères d'éther méthylique de tripropylène glycol	1 à 5
Dapro® U99 ³⁾	0,25 à 1
Chlorure de palladium (II) (sel métallique)	0,05 à 1
Acide citrique (complexant)	0,1 à 1
Ammoniaque (base)	0,1 à 1
Eau désionisée	1 à 15

- 10 -

- 1) Agent dispersant fabriqué par la société Elementis : mélange d'agents tensioactifs non ionique et anionique dans de l'eau.
- 2) Emulsion polymérique acrylique filmogène, fabriquée par la société Johnson Polymer, marque déposée.
- 5 3) Agent mouillant fabriqué par la société Daniel Product : modificateur de tension interfaciale sans silicone.

On procède comme dans l'Exemple 1. Il en résulte le dépôt d'une couche de palladium catalytique sélective ou non. Dans le cas d'une métallisation sélective, les parties non irradiées sont solubilisées 10 dans de l'eau. Une surcharge métallique par galvanoplastie est alors rendue possible.

En fait, le sel métallique pourrait être remplacé dans les concentrations indiquées par tous les sels cités spécifiquement, à savoir le sulfate de cuivre (II) et les chlorures de palladium et nickel (II).

15 Les substrats testés dans le cadre des exemples précités sont des matières plastiques courantes telles que l'ABS, l'ABS-PC (polycarbonate), certains polyamides, les matières époxy, les polycarbonates et analogue.

Outre les avantages clairement définis de la dispersion 20 photosensible de l'invention comparativement aux résines polymériques ou autres formulations connues on notera que la dispersion est une formulation extrêmement proche d'une peinture la rendant facilement applicable en toutes circonstances. De plus, outre le fait qu'il n'est plus nécessaire de recourir à un prétraitement chimique et/ou mécanique du 25 substrat isolant de manière à obtenir une bonne adhérence du dépôt métallique final de par l'oxydation sélective contrôlée de la surface du substrat par le pigment, la dispersion ou peinture catalytique photosensible de l'invention ne présente aucune corrosivité à l'inverse des formulations de la technique antérieure qui sont toutes très 30 corrosives.

- 11 -

Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisation décrites ci-dessus et que bien des modifications peuvent être apportées sans sortir du cadre du présent brevet.

- 12 -

REVENDICATIONS

1. Dispersion photosensible à viscosité ajustable pour le dépôt de métal sur un substrat isolant, caractérisée en ce qu'elle comprend, en combinaison, un pigment conférant des propriétés d'oxydoréduction sous irradiation lumineuse, un sel métallique, un complexant pour le sel métallique, une formulation polymérique filmogène liquide, un composé basique, un solvant organique et de l'eau.
2. Dispersion suivant la revendication 1, caractérisée en ce que ledit pigment est du dioxyde de titane.
3. Dispersion suivant la revendication 2, caractérisée en ce que le pigment d'oxyde de titane est sous la forme de poudre d'une taille de particule de 10 nanomètres à 10 micromètres, avantageusement de 15 nanomètres à 1 micromètre.
4. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le sel métallique est un sel de métal de transition.
5. Dispersion suivant la revendication 4, caractérisée en ce que le métal de transition est choisi dans le groupe comprenant le cuivre, l'or, le platine, le palladium, le nickel, le cobalt, l'argent, le fer, le zinc, le cadmium, le ruthénium et le rhodium.
6. Dispersion suivant la revendication 5, caractérisée en ce que le sel de métal de transition est choisi parmi le chlorure de cuivre (II), le sulfate de cuivre (II), le chlorure de palladium (II), le chlorure de nickel (II) et les mélanges d'au moins deux de ceux-ci.
7. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le complexant pour le sel métallique est du type acide carboxylique, chlorure ou sulfate.
8. Dispersion suivant la revendication 7, caractérisée en ce que le complexant du type acide carboxylique est de l'acide tartrique, de l'acide citrique, un dérivé de ceux-ci ou leur mélange.

- 13 -

9. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la formulation polymérique filmogène liquide est une solution ou émulsion.

10. Dispersion suivant la revendication 9, caractérisée en 5 ce qu'elle comprend comme formulation polymérique filmogène, une solution du type alkyle, acrylique, polyester ou époxy, une émulsion acrylique ou un mélange de celles-ci.

11. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le composé basique est une base, un sel 10 basique ou un mélange de ceux-ci.

12. Dispersion suivant la revendication 11, caractérisée en ce que le composé basique est une base choisie parmi l'hydroxyde de potassium, l'hydroxyde de sodium et l'ammoniaque.

13. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 15 1 à 12, caractérisée en ce que le solvant organique est choisi dans le groupe comprenant les éthers, les esters, les cétones, les alcools et leurs mélanges.

14. Dispersion suivant la revendication 13, caractérisée en 20 ce que le solvant organique est choisi parmi le dioxanne, la cyclohexanone, l'acétate de 2-méthoxy-1-méthyléthyle, un mélange d'isomères d'éther méthylique de dipropylène glycol, un mélange d'isomères d'éther méthylique de tripropylène glycol et les mélanges d'au moins deux de ceux-ci.

15. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 25 1 à 14, caractérisée en ce qu'elle comprend de l'eau désionisée.

16. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus au moins un agent mouillant, un agent dispersant ou un mélange de ceux-ci.

17. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications 30 2 à 16, caractérisée en ce que la concentration en dioxyde de titane, en pourcentage en poids, est de 1 à 50 % et de préférence de 5 à 25 %.

- 14 -

18. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications.

1 à 17, caractérisée en ce que la concentration en sel métallique, en pourcentage en poids, est de 0,01 à 5 % et de préférence de 0,05 à 1 %.

19. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications

5 1 à 18, caractérisé en ce que la concentration en complexant, en pourcentage en poids, est de 0,01 à 10 % et de préférence de 0,1 à 1 %.

20. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications

1 à 19, caractérisée en ce que la concentration en formulation polymérique filmogène, en pourcentage en poids, est de 1 à 50 % et de 10 préférence de 5 à 25 %.

21. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications

12 à 20, caractérisée en ce que la concentration en base, en pourcentage en poids, est de 0,01 à 5 % et de préférence de 0,1 à 1 %.

22. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications

15 1 à 21, caractérisée en ce que la concentration en solvant organique, en pourcentage en poids, est de 0,1 à 55 % et de préférence de 1 à 40 %.

23. Dispersion suivant l'une quelconque des revendications

1 à 22, caractérisée en ce que la concentration en eau, en pourcentage en poids, est de 1 à 15 %.

20 24. Procédé de dépôt de métal sur la surface d'un substrat isolant, à l'aide de la dispersion photosensible suivant l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisé en ce qu'il comprend l'application de ladite dispersion sous la forme d'un film sur le substrat d'une manière sélective ou non, le séchage du film appliqué sur ledit substrat et 25 l'irradiation à l'aide d'un rayonnement ultraviolet et/ou laser d'une gamme de longueurs d'onde comprises entre 190 et 450 nm et d'une énergie comprise entre 25 mJ/cm² à 100 mJ/cm² jusqu'à l'obtention d'une couche de métal sélective ou non sur le substrat.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C18/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 18879 A (SENSORS AND SYNERGY SA ; DUPUIS OLIVIER (BE); DELVAUX MARY HELENE () 13 July 1995 (1995-07-13) cited in the application the whole document -----	1-23

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 March 2004

Date of mailing of the international search report

18/03/2004

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Joffreau, P-O

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9518879	A	13-07-1995	BE 1007879 A3		07-11-1995
			AT 164636 T		15-04-1998
			AU 676417 B2		06-03-1997
			AU 1269295 A		01-08-1995
			WO 9518879 A1		13-07-1995
			BR 9406226 A		09-01-1996
			CA 2157487 A1		13-07-1995
			CN 1119879 A ,B		03-04-1996
			CZ 9502611 A3		12-06-1996
			DE 69409369 D1		07-05-1998
			DE 69409369 T2		29-10-1998
			DK 687311 T3		01-02-1999
			EP 0687311 A1		20-12-1995
			ES 2117391 T3		01-08-1998
			HU 73037 A2		28-06-1996
			JP 3417947 B2		16-06-2003
			JP 8507576 T		13-08-1996
			NO 953435 A		06-11-1995
			PL 310527 A1		27-12-1995
			RU 2146305 C1		10-03-2000
			SG 43670 A1		14-11-1997
			SK 125195 A3		05-02-1997
			US 5685898 A		11-11-1997

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C23C18/30

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 95 18879 A (SENSORS AND SYNERGY SA ; DUPUIS OLIVIER (BE); DELVAUX MARY HELENE () 13 juillet 1995 (1995-07-13) cité dans la demande Le document en entier	1-23

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

*** Catégories spéciales de documents cités:**

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant poser un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 mars 2004	18/03/2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Joffreau, P-O

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 9518879	A 13-07-1995	BE	1007879 A3	07-11-1995
		AT	164636 T	15-04-1998
		AU	676417 B2	06-03-1997
		AU	1269295 A	01-08-1995
		WO	9518879 A1	13-07-1995
		BR	9406226 A	09-01-1996
		CA	2157487 A1	13-07-1995
		CN	1119879 A ,B	03-04-1996
		CZ	9502611 A3	12-06-1996
		DE	69409369 D1	07-05-1998
		DE	69409369 T2	29-10-1998
		DK	687311 T3	01-02-1999
		EP	0687311 A1	20-12-1995
		ES	2117391 T3	01-08-1998
		HU	73037 A2	28-06-1996
		JP	3417947 B2	16-06-2003
		JP	8507576 T	13-08-1996
		NO	953435 A	06-11-1995
		PL	310527 A1	27-12-1995
		RU	2146305 C1	10-03-2000
		SG	43670 A1	14-11-1997
		SK	125195 A3	05-02-1997
		US	5685898 A	11-11-1997